

JJG

中华人民共和国国家计量检定规程

JJG 800—93

电 位 溶 出 分 析 仪

1992 年 11 月 24 日批准

1993 年 5 月 1 日实施

国家技术监督局

电位溶出分析仪检定规程

Verification Regulation of
Potential Stripping Analyzer

JJG 800—93

本检定规程经国家技术监督局于1992年11月24日批准，并自1993年5月1日起施行，

归口单位：上海市技术监督局

起草单位：上海市测试技术研究所

本规程技术条文由起草单位负责解释。

本规程主要起草人：

蒋子刚 （上海市测试技术研究所）

参加起草人：

郭玉杰 （山东电讯七厂）

目 录

一 概述.....	(1)
二 技术要求.....	(1)
三 检定条件.....	(2)
(一) 检定环境条件.....	(2)
(二) 检定用的试剂和设备.....	(2)
四 检定项目和检定方法.....	(3)
五 检定结果处理和检定周期.....	(5)
附录	
附录1 溶液的配制	(6)
附录2 水中镉成份分析标准物质	(9)
附录3 玻碳预镀汞膜电极的制备	(10)
附录4 检定证书和检定结果通知书(背面)格式	(11)

电位溶出分析仪检定规程

本规程适用于新制造、使用中和修理后的电位溶出分析仪（以下简称仪器）的检定。

一 概 述

电位溶出分析法包括两个独立而又有联系的过程，即富集过程和溶出过程，溶出又有氧化溶出和还原溶出之分。在氧化溶出时，富集电位控制在被测离子还原电位更负一些的电位上，使金属离子还原生成汞齐而富集于电极表面。电解富集一定时间后，断开恒电位电路，借助氧化剂（溶解氧或 $\text{Hg}(\text{I})$ 等）的氧化作用使电极表面的汞齐化金属氧化成离子进入溶液中，即为溶出过程。同时记录电位溶出时 $\frac{dt}{dE} \sim E$ 的峰状曲线。溶出峰电位是定性分析的依据，溶出峰面积或峰高是定量分析的基础。

仪器可广泛应用于生化、临床分析、卫生防疫、环境监测、地质、冶金、化工、农业、科研等领域中的痕量分析。

仪器由主机、电极工作台和绘图仪（或记录仪）三个部分组成。

二 技 术 要 求

1 仪器的外观

1.1 新制造的仪器，表面镀涂层不得有明显的剥落和擦伤。

1.2 外部紧固件应安装牢固，各调节器应操作灵活，工作正常。

1.3 仪器应在明显位置标志仪器的名称、型号、制造厂名、制造日期及编号。

2 电积时间的示值误差

电积时间读数的绝对示值误差不大于1%，读数加1s。

3 定量检测下限

在 $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸—— $1.3 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化汞底液中, 选择仪器最佳工作条件, 测定 $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \text{Cd}(\text{I})$ 时, 镉的峰高值不小于空白标准偏差的10倍。

4 精密度 (变异系数)

在 $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸底液中, 仪器在同一条件下连续测定 $5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \text{Cd}(\text{I})$ 10次, 其变异系数应小于5%。

5 校准曲线的相对误差

用 $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \text{Cd}(\text{I})$ 标准物质检定校准曲线时, 3次测定的平均值与标准物质的标准值的相对误差绝对值不大于10%。

6 分辨力

在 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸底液中, $\text{In}(\text{III})$ 和 $\text{Pb}(\text{I})$ 峰应能明显分开。

7 仪器的安全性能

7.1 仪器的电源相、中线与机壳间的绝缘电阻应不低于20 M Ω 。

7.2 在正常工作条件下, 仪器的电源进线端与机壳间能承受1500 V 50 Hz 的正弦交流电压, 历时1 min 试验无击穿及飞弧现象。

三 检定条件

(一) 检定环境条件

8 环境温度 $5 \sim 35^\circ\text{C}$ (检定时在1h内室温变化不应超过 $\pm 1^\circ\text{C}$)。

9 相对湿度不大于85%。

10 仪器应水平放置, 周围无强电磁场干扰, 无影响使用的震动。

11 供电电源: $220 \pm 22 \text{ V}$ 。

(二) 检定用的试剂和设备

12 工作标准溶液用纯金属或其氧化物(纯度在99.99%以上)、优级纯酸、去离子水配制, 各种溶液的配制方法见附录1。其它试剂为

分析纯以上。

- 13 分析天平的分度值为 0.0001g 。
- 14 容量瓶和移液管用 A 级并经检定。
- 15 秒表的准确度为 0.01s 。
- 16 兆欧表： 500V 。
- 17 高压试验设备： 1kW 。
- 18 水中镉成份分析标准物质：标准值及不确定度的含义见附录

2.

四 检定项目和检定方法

19 外观检查

用目视观察，或用手进行适当的拧动，按1.1、1.2和1.3款要求进行。

20 电积时间示值误差的检定

把电积时间设置在 120s ，当电积开始时用秒表计时，记下电积时间，重复3次，其平均值的绝对误差在 2.2s 之内。

21 定量检测下限的检定

取6份 $0.03\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸—— $1.3\times 10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氯化汞空白溶液。以玻碳电极为工作电极（使用前应抛光处理），铂电极为对电极，饱和甘汞电极为参比电极。选择仪器最佳工作条件，分别于 -1.20V 处富集 400s ，记录溶出曲线，按（1）式计算出空白的标准偏差 s_b (mm)。

$$s_b = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^b (x_i - \bar{x})^2}{b-1}} \quad (1)$$

式中 x_i ——第 i 份的空白值 (mm)；

$\bar{x}$ ——空白值的平均值 (mm)。

再取3份 $0.03\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸—— $1.3\times 10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氯化汞—— $0.1\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\text{Cd(II)}$ 试验溶液，与测定空白溶液相同条件下分别记录溶出曲线，计算出 $0.1\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\text{Cd(II)}$ 的峰高平均值 $\bar{H}$ (mm)， $\bar{H}$ 应不

小于空白标准偏差的 10 倍, 即 $\bar{H} \geq 10 s_b$ 。

22 精密度(变异系数)的检定

在 $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸—— $5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \text{Cd}(\text{II})$ 试验溶液中, 以玻碳预镀汞膜电极为工作电极, 铂电极为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极。仪器在同一条件下, 连续 10 次记录溶出曲线, 按 (2) 式和 (3) 式计算出标准偏差和变异系数:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{10} (x_i - \bar{x})^2}{10 - 1}} \quad (2)$$

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% \quad (3)$$

式中 x_i ——第 i 次的峰高值 (mm);

$\bar{x}$ ——峰高平均值 (mm);

s ——10 次测定值的标准偏差 (mm)。

变异系数 CV , 应小于 5%。

23 校准曲线相对误差的检定

以玻碳预镀汞膜电极为工作电极, 铂电极为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极。选择最佳工作条件, 记录在 $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸底液中浓度分别为 $20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $40 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $60 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $80 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \text{Cd}(\text{II})$ 工作标准溶液的溶出曲线, 每个浓度水平重复测定 3 次, 其峰高平均值用线性回归法作出校准曲线。

与工作标准溶液测定的相同条件下, 记录 $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \text{Cd}(\text{II})$ 标准物质的溶出曲线, 重复测定 3 次, 求得峰高平均值, 从校准曲线上求得测定值 $\bar{x}$, 按 (4) 式求得相对误差绝对值 $R(\%)$:

$$R = \frac{|\bar{x} - \mu|}{\mu} \times 100\% \quad (4)$$

式中 $\bar{x}$ ——测定的平均值 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$);

μ ——标准物质的标准值 ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)。

相对误差绝对值 R 应不大于 10%。

24 分辨力的检定

在 $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸—— $2.2\times 10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{In(III)}$ —— $1.2\times 10^{-7}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Pb(I)}$ 试验溶液中,以玻碳预镀汞膜电极为工作电极,铂电极为对电极,饱和甘汞电极为参比电极。于 -1.00V 处富集 70s ,记录溶出曲线,铟和铅两峰应能明显分开。

25 安全性能的检定

25.1 用 500V 兆欧表测定仪器的电源相、中线与机壳间的绝缘电阻,绝缘电阻应不低于 $20\text{M}\Omega$ 。

25.2 用功率 1kW 的高压试验设备对仪器电源进线端与机壳之间进行抗电强度试验,试验电压为基本正弦波、频率为 50Hz 、电压值为 1500V ,历时 1min 无击穿或飞弧现象。

26 第19~25条是新制造和修理后仪器首次检定的项目。21、22、23、25.1条款是随后检定的项目。

五 检定结果处理和检定周期

27 按本规程检定合格的仪器,发给检定证书,并加盖合格印。不合格的发给检定结果通知书,并指明不合格的项目。

28 检定周期为3年,在使用中如发现疑问时,应随时申请检定。

附 录

附录 1

溶 液 的 配 制

1 试验器皿的清洗

1.1 在硝酸 (1+3) 中浸泡 1 周。

1.2 用去离子水冲洗 10 次以上。

2 底液的配制

2.1 $0.06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸底液的配制

取 10 mL 浓盐酸 ($\rho_{20} = 1.18$) 于 2 000 mL 容量瓶内, 用水稀释至刻度, 充分摇匀。

2.2 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸底液的配制

取 22.2 mL 浓硫酸 ($\rho_{20} = 1.84$) 慢慢加入适量水, 冷却后再转入 1 000 mL 容量瓶内, 用水稀释至刻度, 充分摇匀。

2.3 $1.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化汞底液的配制

称取 35.3 mg 氯化汞溶于少量水中, 待完全溶解后转入 1 000 mL 容量瓶内, 用水稀释至刻度, 充分摇匀。

工作标准溶液的配制

3.1 镉工作标准溶液的配制

3.1.1 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{Cd}(\text{I})$ 工作标准溶液的配制

准确称取镉粒 1.000 0 g 于 100 mL 烧杯中, 加浓硝酸 ($\rho_{20} = 1.42$, 下同) 20 mL, 加热使镉全部溶解, 煮沸驱尽氮的氧化物, 冷却后移入 1 000 mL 容量瓶内, 用水稀释至刻度, 充分摇匀。

3.1.2 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{Cd}(\text{I})$ 工作标准溶液的配制

准确吸取 10 mL $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{Cd}(\text{I})$ 工作标准溶液于 1 000 mL 容量瓶内, 加硝酸 (1+1) 1.25 mL, 用水稀释至刻度, 充分摇匀, 保存

在聚乙烯瓶内。

3.1.3 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{Cd}(\text{I})$ 工作标准溶液的配制

准确吸取 $20\text{ mL } 10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{Cd}(\text{I})$ 工作标准溶液于 200 mL 容量瓶内, 加硝酸 $(1+1)0.25\text{ mL}$, 用水稀释至刻度, 充分摇匀, 保存在聚乙烯瓶内。

3.1.4 $0.01\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{Cd}(\text{I})$ 工作标准溶液的配制

准确吸取 $2\text{ mL } 1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{Cd}(\text{I})$ 工作标准溶液于 200 mL 容量瓶内, 加硝酸 $(1+1)0.25\text{ mL}$, 用水稀释至刻度, 充分摇匀, 保存在聚乙烯瓶内。

3.2 $0.1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{In}(\text{III})$ 工作标准溶液的配制

准确称取金属铟 0.1000 g 于 100 mL 烧杯中, 加浓硝酸 10 mL , 加热使铟全部溶解, 煮沸驱尽氮的氧化物, 冷却后移入 1000 mL 容量瓶内, 用水稀释至刻度, 充分摇匀。

3.3 铅工作标准溶液的配制

3.3.1 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{Pb}(\text{I})$ 工作标准溶液的配制

准确称取金属铅 1.0000 g 于 100 mL 烧杯中, 加浓硝酸 20 mL , 加热使铅全部溶解, 煮沸驱尽氮的氧化物, 冷却后移入 1000 mL 容量瓶内, 用水稀释至刻度, 充分摇匀。

3.3.2 $0.01\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{Pb}(\text{I})$ 工作标准溶液的配制

准确吸取 $10\text{ mL } 1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{Pb}(\text{I})$ 工作标准溶液于 1000 mL 容量瓶内, 加硝酸 $(1+1)1.25\text{ mL}$, 用水稀释至刻度, 充分摇匀, 保存在聚乙烯瓶内。

4 试验溶液的配制

4.1 检定定量检测下限的试验溶液配制

4.1.1 $0.03\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸—— $1.3\times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氯化汞空白溶液配制

吸取 $50\text{ mL } 0.06\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸和 $1\text{ mL } 1.3\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氯化汞于 100 mL 容量瓶内, 用水稀释至刻度, 充分摇匀。

4.1.2 $0.03\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸—— $1.3\times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氯化汞—— $0.1\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\text{Cd}(\text{I})$ 试验溶液的配制

准确吸取 1 mL $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{Cd}(\text{I})$ 工作标准溶液于 100 mL 容量瓶内, 再吸入 50 mL $0.06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸和 1 mL $1.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化汞, 用水稀释至刻度, 充分摇匀。

4.2 检定精密度(变异系数)的试验溶液配制

准确吸取 25 mL $0.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{Cd}(\text{I})$ 工作标准溶液于 50 mL 容量瓶内, 用 $0.06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸底液稀释至刻度, 充分摇匀。

4.3 检定校准曲线相对误差的试验溶液配制

4.3.1 绘制校准曲线的试验溶液配制

准确吸取 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{Cd}(\text{I})$ 工作标准溶液 5 mL、4 mL、3 mL、2 mL、1 mL 于 5 个 50 mL 容量瓶内, 分别加入 25 mL $0.06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸底液, 用水稀释至刻度, 充分摇匀。

4.3.2 标准物质的试验溶液配制

准确吸取水中镉成份分析标准物质(标准值 $1.00 \pm 0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 5 mL 于 100 mL 容量瓶内, 再吸入 50 mL $0.06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸底液, 用水稀释至刻度, 充分摇匀。

4.4 检定分辨力的试验溶液配制

吸取 0.25 mL $0.01 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{Pb}(\text{I})$ 工作标准溶液、2.5 mL $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{In}(\text{III})$ 工作标准溶液和 50 mL $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸底液于 100 mL 容量瓶内, 用水稀释至刻度, 充分摇匀。

附录 2

水中镉成份分析标准物质

- 1 标准值及其不确定度： $1.00 \pm 0.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。
- 2 标准值是指20℃时的数值，不确定度以单次测量的置信限（显著性水平0.05）表示。
- 3 凡经国家技术监督局批准，并符合上述技术指标的国家二级标准物质以上的水中镉标准物质均可使用。

附录 3

玻碳预镀汞膜电极的制备

1 预镀汞膜的溶液配制

称取 68.5 mg $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 25.3 g KNO_3 于烧杯中, 溶解于含 0.63 mL 浓硝酸的 500 mL 水中, 移入 1 000 mL 容量瓶内, 用水稀释至刻度, 充分摇匀。此溶液的组成为 $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Hg}(\text{I})$ —— $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KNO}_3$ —— $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ 。

2 玻碳预镀汞膜电极的制备

将表面处理好的玻碳电极擦拭干净后, 插入预镀汞膜的溶液内, 在 $-1.10 \text{ V}(\text{V}_{\text{SCE}})$ 处富集 70 s, 重复电积 4 次, 富集时玻碳电极的转速为 $2 500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

附录 4

检定证书和检定结果通知书（背面）格式

检 定 结 果

外观	_____
电积时间示值误差	_____
定量检测下限	_____
精密度（变异系数）	_____
校准曲线相对误差	_____
分辨力	_____
绝缘电阻	_____
耐压试验	_____
